

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-161137

(43)Date of publication of application : 06.06.2003

(51)Int.Cl.

F01N 3/02
B01D 39/14
B01D 39/20
B01D 53/94
B01J 23/58
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/24
F01N 3/28

(21)Application number : 2001-360911

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.11.2001

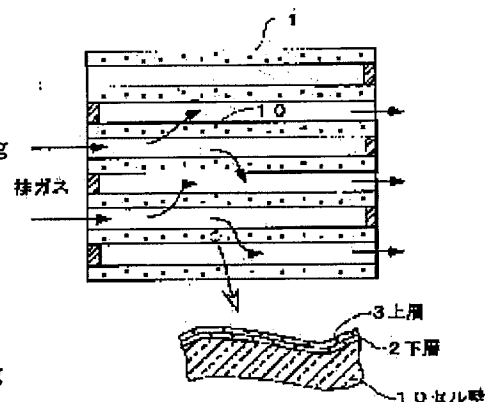
(72)Inventor : OGURA YOSHITSUGU

(54) PARTICULATE FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the deterioration of combustion performance of a particulate caused by the decrease of a noble metal carrying amount, and also suppress the sulfur poison of an NOX occlusion material.

SOLUTION: A lower layer 2 which is formed by making an oxide carrier carry the NOX occlusion material and noble metal, and an upper layer 3 which is formed by making an oxide having an oxygen storing/discharging capacity carry the noble metal, are formed on a cell wall 10 comparting the cells from each other. By separating the upper layer having the function of burning the particulate and the lower layer having the function of controlling NOX emission, the sulfur poison is suppressed, the activity deterioration of noble metal caused by the occlusion material is also suppressed, and the combustion of the particulate is accelerated by including the oxide having the oxygen storing/discharging capacity.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Make approximately tubed with two or more cells prolonged in parallel mutually, and these two or more cells are blockaded in the shape of a checker in an end surface, This cell that is not blockaded in an end surface is a particulate filter which is blockaded in an other end face and it comes to blockade even in an other end face in the shape of a checker, and to a cell wall which divides these cells. A particulate filter, wherein a lower layer which supports NO_x occlusion material and the precious metals to oxide support, the upper layer which supported the precious metals to an oxide which has oxygen occlusion discharge ability, and was formed in the surface of this lower layer, and a catalyst bed which becomes more are formed.

[Claim 2] An oxide which has said oxygen occlusion discharge ability, A CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ multiple oxide, a $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-aluminum}_2\text{O}_3$ multiple oxide, and the particulate filter according to claim 1 that are chosen from Fe_2O_3 and that is kinds at least.

[Claim 3] The particulate filter according to claim 1 with more upper one to a holding amount of said precious metals than a lower layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is arranged at the exhaust gas channel of a diesel power plant, etc., and relates to the particulate filter which has a catalyst function in detail about the particulate filter which catches the particulate in exhaust gas.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to catch particulates, such as soot in exhaust gas, the diesel particulate filter (henceforth DPF) is arranged conventionally at the exhaust gas channel of the diesel power plant. This DPF is formed in honeycomb shape from heat-resistant ceramics, such as cordierite, the cell which is not blockaded in an end surface is blockaded in an other end face, and two or more cells (honeycomb passage) are blockaded in the shape of a checker even in the other end face while being blockaded in the shape of a checker in an end surface.

[0003]It flows out of the cell which is carrying out the opening of the septum which constitutes a cell from this DPF since that cell is blockaded by the outflow side edge and the exhaust gas which flowed from the cell which carries out an opening to an inflow side edge is difficult to come out of an outflow side edge as it is to the outflow side edge which passes and adjoins. Therefore, by the filtration at the time of passing a septum, the particulate in exhaust gas is caught on a septum or in a septum, and the exhaust gas which does not contain a particulate flows out of an outflow side edge.

[0004]By the way, the particulate caught on a septum or in the septum is deposited gradually, by this, blinding will arise to a septum and ventilation resistance will become large. Then, by heating periodically or passing hot exhaust gas, cleaning which burns the deposited particulate and recovers filtration is performed.

[0005]Then, giving DPF an exhaust gas cleaning catalyst function is also performed by it not only burning a particulate, but supporting catalyst metal, such as platinum, to a septum, and carrying out oxidative degradation of hydrocarbon and carbon monoxide in exhaust gas, and a returned part understanding some nitrogen oxides by the catalysis. Thus, since the deposited particulate combustion temperature falls according to DPF which supported catalyst metal, combustion removing of the particulate can be carried out with emission temperature, and DPF can be reproduced continuously.

[0006]For example, the continuously regenerating DPF which supported alkaline-earth metals and a platinum metal to the cell wall of DPF is proposed by JP,7-106290,B. In JP,9-094434,A, DPF which supported NO_x occlusion material in the fine pores of a cell wall is proposed, and according to this DPF, it is indicated that particulate continuation oxidation and purification of NO_x can be performed.

[0007]However, emission temperature in the usual run region from a diesel power plant 150 to 500 **, and since it is low, In order to reproduce continuously the particulate deposited using DPF of the above-mentioned continuous reproduction type in exhaust gas, the high oxidation rate was needed in the low exhaust gas temperature range, and the holding amount of the precious metals had to be increased. Therefore, a price becomes high and DPF of the continuous reproduction type serves as hindrance of the spread of it.

[0008]In the continuously regenerating DPF which supported both the precious metals and NO_x occlusion material, there is fault that a NO_x occlusion material moves at the time of use, and the activity of the precious metals falls the surface of the precious metals to a wrap sake. Furthermore, NO_x occlusion material carried out occlusion also of the sulfur oxide in exhaust gas, and also had the problem that it became sulfate and NO_x occlusion ability disappeared. This phenomenon is called sulfur poisoning.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of such a situation, and while controlling the fall of the particulate combustion performance accompanying reduction of the holding amount of the precious metals, it aims at controlling the sulfur poisoning of NO_x occlusion material.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The feature of a particulate filter of this invention which solves an aforementioned problem, Make approximately tubed with two or more cells prolonged in parallel mutually, and two or more cells are blockaded in the shape of a checker in an end surface, A cell which is not blockaded in an end surface is a particulate filter which is blockaded in an other end face and it comes to blockade even in an other end face in the shape of a checker, and to a cell wall which divides cells. It is in a lower layer which supports NO_x occlusion material and the precious metals to oxide support, the upper layer which supported the precious metals to an oxide which has oxygen occlusion discharge ability, and was formed in it on the surface of a lower layer, and a catalyst bed which becomes more being formed.

[0011] An oxide which has oxygen occlusion discharge ability has a desirable thing which is chosen from a CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ multiple oxide, a $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-aluminum}_2\text{O}_3$ multiple oxide, and Fe_2O_3 and which is a kind at least. As for a holding amount of the precious metals, it is desirable for there to be more upper one than a lower layer.

[0012]

[Embodiment of the Invention] In the particulate filter of this invention, the lower layer which supports NO_x occlusion material and the precious metals at oxide support to the cell wall which divides cells, the upper layer which supported the precious metals to the oxide which has oxygen occlusion discharge ability, and was formed in it on the surface of the lower layer, and the catalyst bed which becomes more are formed. Therefore, since NO_x occlusion material is contained only in a lower layer and is not expressed to an exhaust gas channel, the contact probability of NO_x occlusion material and a sulfur oxide is reduced, sulfur poisoning can be controlled and NO_x decontamination capacity even with after [high] durability is revealed.

[0013] Since the precious metals are supported with the upper layer by the oxide which has oxygen occlusion discharge ability, particulate combustion is promoted by the absorption/emission of oxygen. And since NO_x occlusion material is not contained in the upper layer, fault which the precious metals are covered with NO_x occlusion material, and is deactivated is prevented, and the activity of the precious metals is revealed by the maximum. The holding amount of the precious metals can be reduced by this, and suppose that it is cheap. And deposition can be followed, a particulate can be burned and a particulate filter can be reproduced continuously.

[0014] Conventional DPF formed from heat-resistant materials, such as cordierite and silicon carbide, can be used for the base of the particulate filter of this invention. What is necessary is just to design the size, the number of cells, porosity, an average pore size, etc. according to the purpose.

[0015] Because fine pores with the aperture of one to 100 micrometer are innumerable formed in the cell wall which divides two or more cells and they are open for free passage to it. A cell wall can be passed from the cell by the side of an exhaust gas inflow to the cell by the side of an exhaust gas outflow, and exhaust gas can circulate, and while securing breathability, it has the structure where a particulate can be filtered. And the catalyst bed which becomes a cell wall from a lower layer and the upper layer is formed, and this catalyst bed is formed in the inner circumference surface of the above-mentioned fine pores, and the inner circumference surface of a cell.

[0016] The lower layer comprises oxide support, and NO_x occlusion material and the precious metals which were supported by oxide support. Two or more sorts of multiple oxides etc. which are chosen from kinds, such as $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , and CeO_2 , two or more sorts, or these as oxide support can be used. $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ which excelled [specific surface area] in thermal stability highly especially is preferred. Since solid acid nature is strong and contiguity of a sulfur oxide will be controlled if TiO_2 etc. are used, the sulfur poisoning of NO_x occlusion material can be controlled further.

[0017] As a NO_x occlusion material supported by the lower layer, it can choose from rare earth metals, such as alkaline-earth metals, such as alkaline metals, such as K, Na, Li, and Cs, Ba, Ca, Mg, and Sr, La, Pr, Nd, and Sm, and can use. An alkaline metal with especially high NO_x occlusion ability is used preferably. It is preferred to be able to choose from Pt, Rh, Pd, Ir, Ru, Au, etc., to be able to use, and to use Pt with especially high oxidation

activity at least as the precious metals.

[0018]As for the lower layer amount of coats, it is preferred to consider it as the range per [50-150g] 1 l. of filter base objects. If there are few amounts of coats than this range, the holding amounts of NO_x occlusion material and the precious metals come to run short, if it becomes thicker than this range, the path of the fine pores which exhaust gas passes will become small, and a pressure loss will increase.

[0019]The holding amount of NO_x occlusion material in a lower layer is good to consider it as 0.01-0.5 mol per l. of filter base object. If there are few holding amounts of NO_x occlusion material than this, NO_x decontamination capacity runs short, if it supports mostly from this, wrap probability will become high about the precious metals supported by the lower layer, and the activity of the precious metals will come to fall.

[0020]And the holding amount of the precious metals in a lower layer has 1 to 3% of the weight of a preferred range to a lower layer. If there are few holding amounts of the precious metals than this range, NO_x decontamination capacity runs short, if it supports mostly from this, the carrying density within a lower layer will be too large, grain growth will come to arise in the precious metals at the time of an elevated temperature, and activity will fall.

[0021]The upper layer comprises an oxide which has oxygen occlusion discharge ability, and the precious metals supported by this oxide. If this oxide has oxygen occlusion discharge ability, can use it, but. Especially the thing that is chosen from a CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ multiple oxide, a $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-aluminum}_2\text{O}_3$ multiple oxide, and Fe_2O_3 and that is a kind at least is preferred. It is because especially these oxides are excellent in oxygen occlusion discharge ability and excellent also in endurance.

[0022]It is preferred to be able to choose from Pt, Rh, Pd, Ir, Ru, Au, etc., to be able to use, and to use Pt with especially high oxidation activity at least as the precious metals supported by the upper layer.

[0023]As for the upper amount of coats, it is preferred to consider it as the range of per [10-50g] 1 l. of filter base objects. If there are few amounts of coats than this range, the holding amounts of the precious metals come to run short, if it becomes thicker than this range, the path of the fine pores which exhaust gas passes will become small, and a pressure loss will increase. Since exhaust gas becomes difficult to reach a lower layer, NO_x decontamination capacity will also fall.

[0024]In order to improve particulate oxidation activity, as for the holding amount of the precious metals in the upper layer, it is preferred to make [many] it, 1 to 10% of the weight of its range is preferred to the upper layer, and especially its 5 % of the weight or more is more preferred than a lower layer. If there are few holding amounts of the precious metals than this range, particulate oxidation ability runs short of, if it supports mostly from this, the carrying density within the upper layer will be too large, and activity will fall with the grain growth at the time of an elevated temperature. The same precious metals as a lower layer may be supported, and the different precious metals can also be supported.

[0025]What is necessary is to slush the slurry of the above-mentioned oxide powder in a cell from an end surface, for example, to make it adhere to a cell wall by drawing in from an other end face, and just to support the precious metals or NO_x occlusion material of the specified quantity, after calcinating it in order to form a lower layer or the upper layer. It can also be made to adhere to a cell wall similarly using the slurry formed from the oxide powder which supported the precious metals beforehand.

[0026]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention concretely.

[0027](Example 1) The outline composition of the particulate filter of this example is shown in drawing 1. This particulate filter comprises the base 1 which consists of cordierites, the lower layer 2 formed in the cell wall 10 of the base 1, and the upper layer 3 formed in the surface of the lower layer 2. The base 1 is making the honeycomb shape in which the cell with which the opening was carried out to the inflow side edge, and the outflow side edge was closed in checkers, and the cell which an inflow side edge is closed in checkers and carries out an opening by an outflow side edge were formed by turns. The important section enlarged drawing of the cell wall 10 in drawing 1 shows the inside of the fine pores which can pass exhaust gas. Hereafter, the manufacturing method of this particulate filter is explained and it replaces with detailed explanation of composition.

[0028]As the base 1, it is a diameter. 100 mm, length 150-mm DPF made from cordierite was prepared. The average pore size of this DPF is 30 micrometers, and porosity is 60%.

[0029]Next, aluminum $_2\text{O}_3$ powder 100 weight sections and TiO $_2$ powder 100 weight sections, After mixing ZrO $_2$

powder 20 weight section, alumina sol 3 weight section as a binder, and ion-exchange-water 40 weight section, preparing a slurry and being filled up in a cell from the exhaust gas inflow side edge of DPF, it drew in from the exhaust gas outflow side edge, and was made to adhere to a cell wall. After that It dries at 120 ** for 2 hours. It calcinated at 500 ** for 2 hours, and the lower coated layer was formed. A lower coated layer is per l. of DPF. It is 120g.

[0030]Then, the nitric acid solution of dinitrodiammine platinum of prescribed concentration is prepared, after DPF with a lower coated layer is immersed, it pulls up, and an excessive drop is dried at blowing off and 120 ** for 2 hours. It calcinated at 500 ** for 1 hour, and Pt was supported to the lower coated layer. The holding amount of Pt is 1 % of the weight to a lower coated layer. Per l. of DPF. It is 1.2g.

[0031]DPF which furthermore has the lower coated layer which supported Pt for the specified quantity of potassium acetate of prescribed concentration and the mixed water solution of lithium acetate is made impregnated -- 120 ** -- after 2-hour desiccation It calcinated at 500 ** for 1 hour, and K and Li were supported. This formed the lower layer 2. The 1 l. [about] K of DPF is 0.2 mol and Li. 0.1 mol was supported.

[0032]After, preparing the CeO_2 powder whose mean particle diameter is about 1 micrometer on the other hand and impregnating the specified quantity of the nitric acid solution of dinitrodiammine platinum of prescribed concentration, it evaporates to dryness. The Pt/ CeO_2 powder which calcinated at 500 ** for 1 hour, and supported Pt was prepared. The holding amount of Pt is 5 % of the weight.

[0033]the ceria as this Pt/ CeO_2 powder and a binder -- sol and ion exchange water were mixed and the slurry was prepared, after being filled up in the cell from the inflow side edge of DPF in which the lower layer 2 was formed, it flowed out, and it drew in from the side edge, and was made to adhere to the surface of the lower layer 2 After that It dries at 120 ** for 2 hours. It calcinated at 500 ** for 2 hours, and the upper layer 3 was formed. In the upper layer 3, about 30g per l. of DPF is formed, and, as for Pt, DPF is abbreviation per l. 1.5g is supported. That is, the holding amount of Pt per l. of DPF is abbreviation by the sum total of a lower layer and the upper layer. It is 2.7g.

[0034](Example 2) The lower layer 2 and the upper layer 3 were formed like Example 1 except having made the holding amount of Pt of the lower layer 2 into 2 % of the weight to the lower layer 2. The holding amount of Pt per 1 l. of DPF is abbreviation by the sum total of a lower layer and the upper layer. It is 3.9g.

[0035](Example 3) The lower layer 2 is received in the holding amount of Pt of the lower layer 2. The lower layer 2 and the upper layer 3 were formed like Example 1 except having considered it as 2.9 % of the weight. The holding amount of Pt per 1 l. of DPF is abbreviation by the sum total of a lower layer and the upper layer. It is 5.0g.

[0036](Example 4) It is abbreviation to the upper layer 3 about the holding amount of Pt of having made the holding amount of Pt of the lower layer 2 into 2 % of the weight to the lower layer 2, and the upper layer 3. The lower layer 2 and the upper layer 3 were formed like Example 1 except having considered it as 8.7 % of the weight. The holding amount of Pt per 1 l. of DPF is abbreviation by the sum total of a lower layer and the upper layer. It is 5.0g.

[0037](Example 5) The lower layer 2 is received in the holding amount of Pt of the lower layer 2. The lower layer 2 and the upper layer 3 were formed like Example 1 except having considered it as 3.9 % of the weight, and having made the holding amount of Pt of the upper layer 3 into about 1 % of the weight to the upper layer 3. The holding amount of Pt per 1 l. of DPF is abbreviation by the sum total of a lower layer and the upper layer. It is 5.0g.

[0038](Comparative example 1) The lower layer 1 was formed like Example 1, and the upper layer 2 was formed like Example 1 except having replaced with CeO_2 powder and having used aluminum $_2\text{O}_3$ powder. The abbreviation as Example 1 with holding amount of Pt per 1 l. of DPF same in the sum total of a lower layer and the upper layer It is 2.7g.

[0039](Comparative example 2) It is the amount of formation of a lower coated layer per 1 l. of DPF. Having been referred to as 150 g, and holding amount of Pt in a lower coated layer Except having considered it as 3.3 % of the weight, the lower layer 2 was formed like Example 1, and this was made into the particulate filter of the comparative example 2. Holding amount of Pt per 1 l. of DPF It is 5.0g.

[0040]<An examination and evaluation> It is displacement about each above-mentioned filter. It attaches to the exhaust system of the diesel power plant of 4.2L, respectively, and is entering gas temperature. The durability test of 50 hours was done at 650 **. Next, each filter after a durability test is attached to the exhaust system of

the diesel power plant of the displacement 2L, respectively, and it is entering gas temperature. It operated at 350 ** for 3 hours. They are a discharge per unit time of the diesel particulate at this time (W_0), and 2.9 g/an hour.

[0041] Each filter after the above-mentioned examination It dried at 120 ** for 4 hours, and the weight (W_1) was measured, respectively. In subsequently, the inside of an electric furnace The diesel particulate which was heated for 2 hours and has been deposited at 500 ** was burned, and subsequent weight (W_2) was measured, respectively. From these values, with a following formula, the burning rate of a diesel particulate is computed, respectively and a result is shown in Table 1.

[0042]

To burning rate (%) = $(W_1 - W_2) / (3 \times W_0) \times 100$ order. The exhaust gas which burned each filter after measuring a burning rate on condition of [rich] attachment and A/F=12 to the exhaust system of the diesel power plant of the displacement 2L again, respectively is entered, and it is gas temperature. It passed for 15 minutes at 600 **, and reduction desorption of the NO_x by which occlusion was carried out to NO_x occlusion material was carried out. It changes to the lean operation of A/F=35 after that, and is entering gas temperature. NO_x occlusion amount at 300 ** was measured. A result is shown in Table 1.

[0043]

[Table 1]

	下 層				上 層			全体の Pt担持量 (g/L)	燃焼率 (%)	NO_x 吸蔵量 (mg/L)
	酸化物	コート量 (g/L)	NO_x 吸蔵材	Pt担持量 (重量%)	酸化物	コート量 (g/L)	Pt担持量 (重量%)			
実施例 1	Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2	120	K:0.2 mg/L Li:0.1 mg/L	1.0	CeO_2	30	5.0	2.7	72	290
実施例 2				2.0	CeO_2		5.0	3.9	81	320
実施例 3				2.9	CeO_2		5.0	5.0	86	390
実施例 4				2.0	CeO_2		8.7	5.0	93	340
実施例 5				3.9	CeO_2		1.0	5.0	60	310
比較例 1		150		1.0	Al_2O_3	—	5.0	2.7	66	180
比較例 2				3.3	—		—	5.0	58	260

[0044] compared with the comparative example 3 which is the conventional composition, the combustion performance of a diesel particulate is boiling the filter of Examples 1-4 markedly, and is improving. This is considered that it has contributed greatly that the active spot of Pt in the upper layer 3 exists mostly also in after elevated-temperature durability and that oxygen from CeO_2 was supplied with the filter of each example. The effect of CeO_2 is clear also from the result of Example 1 and the comparative example 1.

[0045] Since occlusion reduction of NO_x is performed in a lower layer, NO_x occlusion amount after durability increases, so that there are many holding amounts of lower layer Pt fundamentally. However, the filter of Examples 1-5 has many NO_x occlusion amounts after durability compared with the comparative example 2, and the correlation with the holding amount of Pt is not seen here. That is, as for the filter of an example, the holding amount of Pt has more NO_x occlusion amounts at least than the comparative example 2, and it is guessed that CeO_2 of the upper layer 3 has controlled the sulfur poisoning of NO_x occlusion material.

[0046] If the holding amount of Pt of the upper layer 3 is made less than the lower layer 2 still like Example 5, it is also distinct that the combustion performance of a diesel particulate is falling.

[0047]

[Effect of the Invention] That is, according to the particulate filter of this invention, while the fall of the combustion performance of the diesel particulate accompanying reduction of the holding amount of the precious metals is controlled, the sulfur poisoning of a NO_x occlusion material is also controlled.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an explanatory view showing the outline composition of the particulate filter of one example of this invention.

[Description of Notations]

1: Base 2: Lower layer 3: Upper layer 10: Cell wall

[Translation done.]

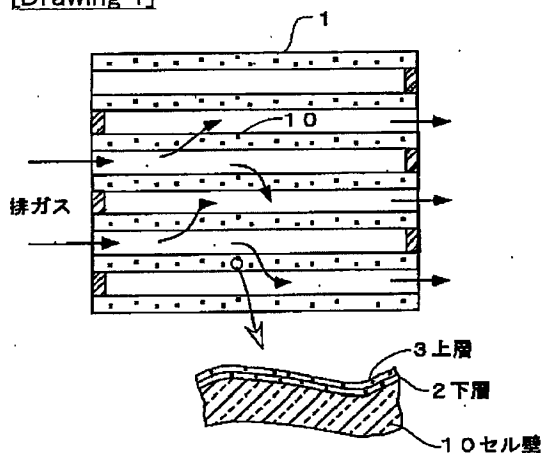
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-161137

(P2003-161137A)

(43) 公開日 平成15年6月6日(2003.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
F 0 1 N 3/02	3 2 1	F 0 1 N 3/02	3 2 1 A 3 G 0 9 0
	3 0 1		3 0 1 C 3 G 0 9 1
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	B 4 D 0 1 9
			C 4 D 0 4 8
39/20		39/20	Z 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-360911(P2001-360911)

(22) 出願日 平成13年11月27日(2001. 11. 27)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小倉 義次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

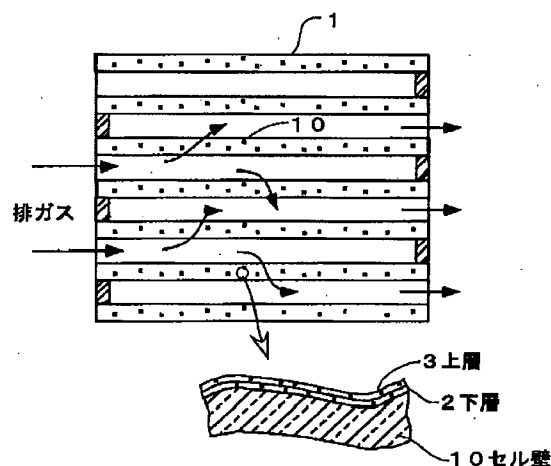
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パティキュレートフィルタ

(57) 【要約】

【課題】 貴金属の担持量の低減に伴うパティキュレートの燃焼性能の低下を抑制するとともに、NO_x 吸蔵材の硫黄被毒も抑制する。

【解決手段】 セルどうしを区画するセル壁10に、酸化物担体にNO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなる下層2と、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属を担持してなる上層3を形成した。パティキュレートを燃焼させる機能をもつ上層と、NO_x 浄化能をもつ下層とに分離することで硫黄被毒を抑制できるとともにNO_x 吸蔵材による貴金属の活性低下が抑制され、上層に酸素吸蔵放出能を有する酸化物を有することでパティキュレートの燃焼が促進される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに平行に延びる複数のセルをもつ略筒状をなし、複数の該セルは一端面で市松模様状に閉塞され、一端面で閉塞されていない該セルが他端面で閉塞されて他端面でも市松模様状に閉塞されてなるバティキュレートフィルタであって、該セルどうしを区画するセル壁には、酸化物担体に NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなる下層と、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属を担持してなり該下層の表面に形成された上層と、よりなる触媒層が形成されていることを特徴とするバティキュレートフィルタ。

【請求項2】 前記酸素吸蔵放出能を有する酸化物は、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、及び Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載のバティキュレートフィルタ。

【請求項3】 前記貴金属の担持量は上層の方が下層より多い請求項1に記載のバティキュレートフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンの排ガス流路などに配置され、排ガス中のバティキュレートを捕集するバティキュレートフィルタに関し、詳しくは触媒機能を有するバティキュレートフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンの排ガス流路には、排ガス中の煤などのバティキュレートを捕集するために、従来よりディーゼルバティキュレートフィルタ（以下、DPFという）が配置されている。このDPFは、コーージェライトなどの耐熱性セラミックスからハニカム形状に形成され、複数のセル（ハニカム通路）は一端面で市松模様状に閉塞されるとともに、一端面で閉塞されていないセルが他端面で閉塞されて他端面でも市松模様状に閉塞されている。

【0003】このDPFでは、流入側端面に開口するセルから流入した排ガスは、そのセルは流出側端面で閉塞されているためそのまま流出側端面から出ることは困難であるので、セルを構成する隔壁を通過して隣接する流出側端面に開口しているセルから流出する。したがって隔壁を通過する際の濾過作用により、排ガス中のバティキュレートは隔壁上あるいは隔壁中に捕集され、流出側端面からはバティキュレートを含まない排ガスが流出する。

【0004】ところで隔壁上あるいは隔壁中に捕集されたバティキュレートは次第に堆積し、これによって隔壁に目詰まりが生じて通気抵抗が大きくなってしまふ。そこで定期的に加熱したり高温の排ガスを通過させることによって、堆積したバティキュレートを燃焼させ濾過作用を回復させるクリーニングが行われている。

【0005】そこで隔壁に白金などの触媒金属を担持

し、その触媒作用によってバティキュレートを燃焼するばかりでなく、排ガス中の炭化水素や一酸化炭素を酸化分解し、窒素酸化物の一部を還元分解することによって、DPFに排ガス浄化触媒機能をもたせることも行われている。このように触媒金属を担持したDPFによれば、堆積したバティキュレートの燃焼温度が低下するので、排ガス温度でバティキュレートを燃焼除去することができ、DPFを連続的に再生することができる。

【0006】例えば特公平7-106290号公報には、DPFのセル壁にアルカリ土類金属と白金族金属とを担持した連続再生式DPFが提案されている。また特開平9-094434号公報には、セル壁の細孔内に NO_x 吸蔵材を担持したDPFが提案され、このDPFによればバティキュレートの連続酸化と NO_x の浄化とを行うことができると記載されている。

【0007】ところがディーゼルエンジンからの通常走行域での排ガス温度は150～500℃と低いために、上記した連続再生式のDPFを用いて堆積したバティキュレートを排ガス中で連続的に再生するためには、低排ガス温度領域で高い酸化速度が必要となり、貴金属の担持量を多くせざるを得なかった。そのため連続再生式のDPFは価格が高くなり、それが普及の妨げとなっている。

【0008】また貴金属と NO_x 吸蔵材の両方を担持した連続再生式DPFでは、使用時に NO_x 吸蔵材が移動して貴金属の表面を覆うために、貴金属の活性が低下するという不具合がある。さらに NO_x 吸蔵材は排ガス中の硫黄酸化物をも吸蔵し、硫酸塩となって NO_x 吸蔵能が消失するという問題もあった。この現象は硫黄被毒と称されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、貴金属の担持量の低減に伴うバティキュレート燃焼性能の低下を抑制するとともに、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒も抑制することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のバティキュレートフィルタの特徴は、互いに平行に延びる複数のセルをもつ略筒状をなし、複数のセルは一端面で市松模様状に閉塞され、一端面で閉塞されていないセルが他端面で閉塞されて他端面でも市松模様状に閉塞されてなるバティキュレートフィルタであって、セルどうしを区画するセル壁には、酸化物担体に NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなる下層と、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属を担持してなり下層の表面に形成された上層と、よりなる触媒層が形成されていることにある。

【0011】酸素吸蔵放出能を有する酸化物は、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、及び Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも一種であること

が望ましい。また貴金属の担持量は、上層の方が下層より多いことが望ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のバティキュレートフィルタでは、セルどうしを区画するセル壁に、酸化物担体に NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持してなる下層と、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属を担持してなり下層の表面に形成された上層と、よりなる触媒層が形成されている。したがって NO_x 吸蔵材は下層のみに含まれ排ガス流路に表出していないので、 NO_x 吸蔵材と硫黄酸化物との接触確率が低減され、硫黄被毒を抑制することができ耐久後も高い NO_x 浄化能が発現される。

【0013】また上層では、酸素吸蔵放出能を有する酸化物に貴金属が担持されているため、酸素の吸放出によってバティキュレートの燃焼が促進される。そして上層には NO_x 吸蔵材が含まれていないので、貴金属が NO_x 吸蔵材で覆われて失活するような不具合が防止され、貴金属の活性が最大に発現される。これにより貴金属の担持量を低減することができ、安価とすることができる。そしてバティキュレートを堆積に連続して燃焼することができ、バティキュレートフィルタを連続的に再生することができる。

【0014】本発明のバティキュレートフィルタの基体には、コージュライト、炭化ケイ素などの耐熱性材料から形成された従来のDPFを用いることができる。その大きさ、セル数、気孔率、平均細孔径などは目的に応じて設計すればよい。

【0015】複数のセルを区画するセル壁には、孔径1～100μmの細孔が無数に形成され、それらが連通することで、排ガス流入側のセルから排ガス流出側のセルへセル壁を通過して排ガスが流通可能であり、通気性を確保するとともにバティキュレートを濾過できる構造となっている。そしてセル壁には下層と上層とからなる触媒層が形成され、この触媒層は上記細孔の内周表面とセルの内周表面に形成されている。

【0016】下層は、酸化物担体と、酸化物担体に担持された NO_x 吸蔵材及び貴金属とから構成されている。酸化物担体としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 CeO_2 、などの一種又は複数種、あるいはこれらから選ばれる複数種の複合酸化物などを用いることができる。中でも比表面積が高く熱安定性に優れた Al_2O_3 が好ましい。また TiO_2 などを用いれば、固体酸性が強いことから硫黄酸化物の近接が抑制されるため、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒をさらに抑制することができる。

【0017】下層に担持される NO_x 吸蔵材としては、K、Na、Li、Csなどのアルカリ金属、Ba、Ca、Mg、Srなどのアルカリ土類金属、La、Pr、Nd、Smなどの希土類金属の中から選択して用いることができる。中でも NO_x 吸蔵能が高いアルカリ金属が好ましく用いられる。また貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Ru、Auなどから選択し

て用いることができ、中でも酸化活性が高いPtを少なくとも用いることが好ましい。

【0018】下層のコート量は、フィルタ基体1リットルあたり50～150gの範囲とすることが好ましい。コート量がこの範囲より少ないと NO_x 吸蔵材及び貴金属の担持量が不足するようになり、この範囲より厚くなると排ガスが通過する細孔の径が小さくなって圧損が増大する。

【0019】また下層における NO_x 吸蔵材の担持量は、フィルタ基体1リットルあたり0.01～0.5モルとするのがよい。 NO_x 吸蔵材の担持量がこれより少ないと NO_x 浄化能が不足し、これより多く担持すると、下層に担持された貴金属を覆う確率が高くなり貴金属の活性が低下するようになる。

【0020】そして下層における貴金属の担持量は、下層に対して1～3重量%の範囲が好ましい。貴金属の担持量がこの範囲より少ないと NO_x 浄化能が不足し、これより多く担持すると、下層内での担持密度が大き過ぎて高温時に貴金属に粒成長が生じるようになり活性が低下する。

【0021】上層は、酸素吸蔵放出能を有する酸化物と、この酸化物に担持された貴金属とから構成される。この酸化物は酸素吸蔵放出能を有すれば用い得るが、 CeO_2 、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、及び Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも一種であることが特に好ましい。これらの酸化物は酸素吸蔵放出能に特に優れ、かつ耐久性にも優れているからである。

【0022】上層に担持される貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Ru、Auなどから選択して用いることができ、中でも酸化活性が高いPtを少なくとも用いることが好ましい。

【0023】上層のコート量は、フィルタ基体1リットルあたり10～50gの範囲とすることが好ましい。コート量がこの範囲より少ないと貴金属の担持量が不足するようになり、この範囲より厚くなると排ガスが通過する細孔の径が小さくなって圧損が増大する。また排ガスが下層に到達しにくくなるため NO_x 浄化能も低下してしまう。

【0024】上層における貴金属の担持量は、バティキュレートの酸化活性を高めるために下層より多くすることが好ましく、上層に対して1～10重量%の範囲が好ましく、5重量%以上が特に好ましい。貴金属の担持量がこの範囲より少ないとバティキュレートの酸化能に不足し、これより多く担持すると上層内での担持密度が大き過ぎて高温時の粒成長によって活性が低下する。下層と同一の貴金属を担持してもよいし、異なる貴金属を担持することもできる。

【0025】下層又は上層を形成するには、例えば上記酸化物粉末のスラリーを一端面からセル内に流し込み、他端面から吸引することでセル壁に付着させ、それを焼

成した後に所定量の貴金属あるいは NO_x 吸蔵材を担持すればよい。また、予め貴金属を担持した酸化物粉末から形成されたスラリーを用いて同様にセル壁に付着させることもできる。

【0026】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0027】（実施例1）図1に本実施例のバティキュレートフィルタの概略構成を示す。このバティキュレートフィルタは、コーゼライトよりなる基体1と、基体1のセル壁10に形成された下層2と、下層2の表面に形成された上層3とから構成されている。基体1は流入側端面に開口し流出側端面が市松状に塞がれたセルと、流入側端面が市松状に塞がれ流出側端面で開口するセルとが交互に形成されたハニカム形状をなしている。なお図1におけるセル壁10の要部拡大図は、排ガスが通過可能な細孔の内部を示している。以下、このバティキュレートフィルタの製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

【0028】基体1として、直径100mm、長さ150mmのコーゼライト製のDPFを用意した。このDPFの平均細孔径は $30\mu\text{m}$ であり、気孔率は60%である。

【0029】次に Al_2O_3 粉末100重量部と、 TiO_2 粉末100重量部と、 ZrO_2 粉末20重量部と、バインダとしてのアルミナゾル3重量部及びイオン交換水40重量部を混合してスラリーを調製し、DPFの排ガス流入側端面からセル内に充填した後に排ガス流出側端面から吸引してセル壁に付着させた。その後120°Cで2時間乾燥し500°Cで2時間焼成して下コート層を形成した。下コート層はDPFの1リットルあたり120gである。

【0030】続いて所定濃度のジニトロジアンミン白金の硝酸溶液を用意し、下コート層をもつDPFを浸漬した後引き上げて余分な液滴を吹き払い、120°Cで2時間乾燥し500°Cで1時間焼成して、下コート層にPtを担持した。Ptの担持量は、下コート層に対して1重量%であり、DPFの1リットルあたり1.2gである。

【0031】さらに所定濃度の酢酸カリウムと酢酸リチウムの混合水溶液の所定量を、Ptを担持した下コート層をもつDPFに含浸させ、120°Cで2時間乾燥後500°Cで1時間焼成してKとLiを担持した。これにより下層2を形成した。DPFの1リットルあたりKは0.2モル、Liは0.1モル担持された。

【0032】一方、平均粒径が約 $1\mu\text{m}$ の CeO_2 粉末を用意し、所定濃度のジニトロジアンミン白金の硝酸溶液の所定量を含浸した後、蒸発乾固し500°Cで1時間焼成してPtを担持したPt/ CeO_2 粉末を調製した。Ptの担持量は5重量%である。

【0033】このPt/ CeO_2 粉末とバインダとしてのセリアゾル及びイオン交換水を混合してスラリーを調製し、下層2が形成されたDPFの流入側端面からセル内に充

填した後に流出側端面から吸引して下層2の表面に付着させた。その後120°Cで2時間乾燥し500°Cで2時間焼成して上層3を形成した。上層3はDPFの1リットルあたり約30g形成され、PtはDPFの1リットルあたり約1.5g担持されている。すなわちDPFの1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約2.7gである。

【0034】（実施例2）下層2のPtの担持量を下層2に対して2重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、下層2と上層3を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約3.9gである。

【0035】（実施例3）下層2のPtの担持量を下層2に対して2.9重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、下層2と上層3を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約5.0gである。

【0036】（実施例4）下層2のPtの担持量を下層2に対して2重量%としたこと、上層3のPtの担持量を上層3に対して約8.7重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、下層2と上層3を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約5.0gである。

【0037】（実施例5）下層2のPtの担持量を下層2に対して3.9重量%としたこと、上層3のPtの担持量を上層3に対して約1重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、下層2と上層3を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で約5.0gである。

【0038】（比較例1）実施例1と同様にして下層1を形成し、 CeO_2 粉末に代えて Al_2O_3 粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして上層2を形成した。DPF1リットルあたりのPtの担持量は、下層及び上層の合計で実施例1と同様の約2.7gである。

【0039】（比較例2）下コート層の形成量をDPF1リットルあたり150gとしたこと、及び下コート層中のPtの担持量を3.3重量%としたこと以外は実施例1と同様にして下層2を形成し、これを比較例2のバティキュレートフィルタとした。DPF1リットルあたりのPtの担持量は5.0gである。

【0040】＜試験・評価＞上記した各フィルタを排気量4.2Lのディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ取付け、入りガス温度650°Cで50時間の耐久試験を行った。次に耐久試験後の各フィルタを排気量2Lのディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ取付け、入りガス温度350°Cで3時間運転した。この時のディーゼルバティキュレートの単位時間あたりの排出量(w_0)は、2.9g/時間である。

【0041】上記試験後の各フィルタを120°Cで4時間乾燥し、その重量(w_1)をそれぞれ測定した。次いで電

気炉中にて 500℃で2時間加熱して堆積しているディーゼルバティキュレートに燃焼し、その後の重量 (W_2) をそれぞれ測定した。これらの値から、次式によってディーゼルバティキュレートの燃焼率をそれぞれ算出し、結果を表1に示す。

【0042】

$$\text{燃焼率}(\%) = (W_1 - W_2) / (3 \times W_0) \times 100$$

次に、燃焼率を測定後の各フィルタを再び排気量2Lの*

*ディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ取付け、A/F=12のリッチ条件で燃焼させた排ガスを入りガス温度 600℃で15分間流して、NO_x 吸蔵材に吸蔵されたNO_x を還元脱離させた。その後 A/F=35のリーン運転に切り替え、入りガス温度 300℃におけるNO_x 吸蔵量を測定した。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	下 層			上 層			全体の Pt担持量 (g/L)	燃焼率 (%)	NO _x 吸蔵量 (mg/L)
	酸化物	コート量 (g/L)	NO _x 吸蔵材	Pt担持量 (重量%)	酸化物	コート量 (g/L)			
実施例1	Al ₂ O ₃ + TiO ₂ + ZrO ₂	120	K:0.2 ml/L Li:0.1 ml/L	1.0	CeO ₂	5.0	2.7	72	290
実施例2				2.0	CeO ₂	5.0	3.9	81	320
実施例3				2.9	CeO ₂	5.0	5.0	86	390
実施例4				2.0	CeO ₂	8.7	5.0	93	340
実施例5				3.9	CeO ₂	1.0	5.0	60	310
比較例1		150		1.0	Al ₂ O ₃	5.0	2.7	66	180
比較例2				3.3	—	—	5.0	58	260

【0044】実施例1～4のフィルタは、従来の構成である比較例3に比べてディーゼルバティキュレートの燃焼性能が格段に向上している。これは、各実施例のフィルタでは高温耐久後においても上層3におけるPtの活性点が多く存在していること、及びCeO₂からの酸素が供給されたことが大きく寄与していると考えられる。CeO₂の効果は、実施例1と比較例1の結果からも明らかである。

【0045】NO_x の吸蔵還元は下層で行われるので、基本的には下層のPtの担持量が多いほど耐久後のNO_x 吸蔵量が多くなる。しかし実施例1～5のフィルタは比較例2に比べて耐久後のNO_x 吸蔵量が多く、ここにはPtの担持量との相関関係は見られない。つまり実施例のフィルタはPtの担持量が比較例2より少なくてもNO_x 吸蔵量が多く、上層3のCeO₂がNO_x 吸蔵材の硫黄被毒を抑制して

いることが推察される。

【0046】さらに実施例5のように上層3のPtの担持量を下層2よりも少なくすると、ディーゼルバティキュレートの燃焼性能が低下していることも明らかである。

【0047】

【発明の効果】すなわち本発明のバティキュレートフィルタによれば、貴金属の担持量の低減に伴うディーゼルバティキュレートの燃焼性能の低下が抑制されるとともに、NO_x 吸蔵材の硫黄被毒も抑制される。

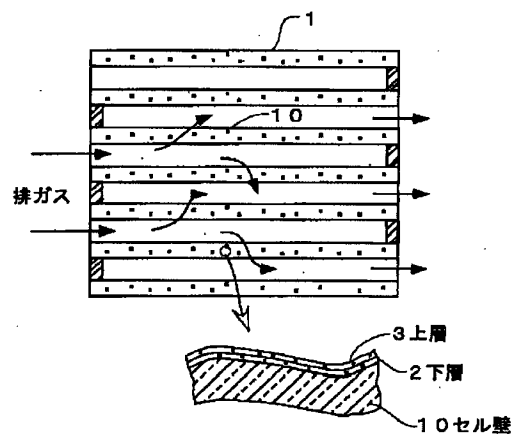
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のバティキュレートフィルタの概略構成を示す説明図である。

【符号の説明】

1：基体 2：下層 3：上層 1
0：セル壁

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 23/58	A
B 0 1 J 23/58		F 0 1 N 3/08	A
F 0 1 N 3/08		3/10	A
3/10		3/24	E
3/24		3/28	3 0 1 C
3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 3 B

F ターム (参考) 3G090 AA03
 3G091 AA18 AA28 AB06 AB13 BA00
 BA07 BA11 BA14 BA39 FB10
 GA06 GA20 GA24 GB01W
 GB01X GB02W GB02Y GB03W
 GB03Y GB04W GB04Y GB05W
 GB06W GB10W GB10X GB13X
 GB17X HA14
 4D019 AA01 BA05 BB06 BC05 BC07
 CA01 CB09
 4D048 AA06 AA14 AB01 AB02 BA03X
 BA07X BA08X BA14X BA19X
 BA30X BA41X BB02 CC47
 CD05 EA04
 4G069 AA03 AA08 AA11 BA01B
 BA04B BA05B BA13B BB04B
 BC03B BC04B BC43B BC75B
 CA03 CA07 CA08 CA13 CA18
 DA06 EA19 EE06 FA02 FA03
 FB14